

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-086211
(43)Date of publication of application : 06.04.1993

(51)Int.Cl.

C08J 5/12
C08J 7/04

(21)Application number : 03-278313 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 30.09.1991 (72)Inventor : MATSUI TOSHIMATA
YUKISHIGE HIDENORI
NATSUUME YOSHIO

(54) BONDING OF THERMOPLASTIC NORBORNENE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To accomplish firm bonding of the resin to an adherend through an adhesive after coating the surface of a molded product of a thermoplastic norbornene resin with a specific primer composition.

CONSTITUTION: The surface of a molded product of a thermoplastic norbornene resin is coated with e.g. 5-200g/m² of a primer composition (pref. 5-30wt.% in concentration) in the form of a solution of a cyclopentadiene resin having polar groups such as of acrylic acid (the number of the polar group is pref. 0.3-0.6 per 100 of the resin molecular weight) or its hydrogenated product followed by bonding to an adherend using an adhesive such as epoxy-based one.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3259294

[Date of registration] 14.12.2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86211

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12	CE Z	9267-4F		
7/04	CE Z F	7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-278313

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 松井 利又

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 幸重 秀則

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 夏梅 伊男

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54)【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の接着方法

(57)【要約】

【構成】 接着面が熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る成形品の接着方法において、極性基を有するシクロペンタジエン系樹脂またはその水素添加物の溶液から成るプライマー組成物を、該表面に塗布した後、接着剤を用いて被着体と接着することを特徴とする接着方法。

【効果】 本発明の接着方法で接着すると、熱可塑性ノルボルネン系樹脂と接着剤層の間の接着力が強くなり、強固に接着することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 接着面が熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る成形品の接着方法において、極性基を有するシクロペンタジエン系樹脂またはその水素添加物の溶液から成るプライマー組成物を、該表面に塗布した後、接着剤を用いて被着体と接着することを特徴とする接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着面が熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る成形品の接着方法に関し、さらに詳しくは、極性基を有するシクロペンタジエン系樹脂またはその水素添加物の溶液から成るプライマー組成物を、該表面に塗布した後、接着剤を用いて被着体と接着することを特徴とする接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から光学材料に用いられる樹脂としてポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリカーボネート（PC）が知られている。この内、PMMAは透明性に優れているが、耐熱性、耐湿性などの点で問題があった。また、PCは耐熱性、耐湿性はPMMAよりも優れているが、複屈折が大きいなどの問題があった。

【0003】近時、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は耐熱性、耐湿性、低複屈折性に優れた光学材料として注目されている。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形品同士、あるいはこれと他の物質を接着剤を用いて接着すると、接着剤と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の間の接着強度が弱く、強固に接着することができなかった。

【0004】一方、シクロペンタジエン（以下、CPDという）系樹脂を種々の塗料や接着剤などに添加することにより空気乾燥性、密着性、接着力などを改良することが知られていた（特公昭57-26604号、特公昭57-57048号など）。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の接着に用いる場合、種々の接着剤に少量添加しても接着力などの改良は僅かであり、多量に添加すると接着剤が希釈されて接着力が低下するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、接着面が熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る成形品の接着性の問題を鋭意研究の結果、極性基を有するCPD系樹脂またはその水素添加物の溶液から成るプライマー組成物を、該表面に塗布した後、接着剤を用いて被着体と接着することにより、強固に接着できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、接着面が熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る成形品を被着体と強固に接着する方法が提供される。

【0007】（成形品）本発明においては接着する物の

一組の内、少なくとも一つは接着面が熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る成形品である。

【0008】本発明の熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、特開平3-14882号や特開平3-122137号などで公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。

【0009】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開平2-227424号、特開平2-276842号などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等；CPDの多量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン（以下、DCPという）、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン等、1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン等、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン等；等が挙げられる。

【0010】ノルボルネン系単量体の重合は公知の方法でよく、必要に応じて、他の共重合可能な単量体との共重合体としてもよく、また必要に応じて、水素添加することにより、熱可塑性ノルボルネン系樹脂水素添加物とすることもできる。

【0011】本発明で用いる熱可塑性ノルボルネン系樹脂には、所望により、フェノール系やリン系などの老化防止剤；フェノール系などの熱劣化防止剤；ベンゾフェノン系などの紫外線安定剤；アミン系などの耐電防止剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテルなどの滑剤；などの各種添加剤を添加してもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂などを混合して用いることもでき

る。さらに、透明性を必要としない成形品であれば、強度等を改良することを目的として、各種のフィラーを用いることもできる。

【0012】本発明の成形品を成形する方法は、特に限定されない。接着面が熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成るものであれば、他の部分は他の樹脂から成るものであっても構わない。

【0013】(プライマー組成物) 本発明の極性基を有するCPD系樹脂は、例えば、極性基を有するCPD系単量体の重合体、CPD系単量体とそれに共重合可能な極性基を有する単量体との共重合、CPD系単量体の重合体のマレイン化等により極性基を導入した変性物等が挙げられる。

【0014】本発明のCPD系単量体は、CPDまたはその誘導体であって、例えば、CPD、メチル置換及びエチル置換などのごときアルキル置換CPD及びこれらの二量体、三量体、共二量体などが挙げられ、これらの混合物であってもよい。CPDは常温においては、DCPとして安定に存在するので、通常、CPDとDCPは全く同様に扱われる。

【0015】CPD系単量体に共重合可能な極性基を有する単量体としては、例えば、例えば、アリルアルコール、クロチルアルコール、1,4-ブテンジオール、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルフェノールなどの水酸基含有単量体；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などのカルボン酸基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸アリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルなどのエステル結合含有単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和シアン化合物；アリルグリシジルエーテルなどの不飽和エーテルなどの極性ビニル単量体等が挙げられ、特に極性ビニル単量体の水酸基含有単量体、カルボン酸基含有単量体及びエステル結合含有単量体が好ましい。

【0016】共重合する場合、CPD系単量体の使用割合は、CPD系単量体と極性基を有する単量体の合計量を基準として、CPD単量体が通常50～99.5重量%、好ましくは55～90重量%、より好ましくは60～80重量%である。

【0017】CPD系樹脂の製造方法は特に限定されず、熱重合やカチオン重合などの公知の方法によればよい。例えば、CPD系単量体と必要に応じて極性ビニル単量体を混合して、250～300℃で0.5～20時間保持することにより熱重合し、さらに150～250℃、760mmHg以下、好ましくは5～100mmHgでフラッシュすることにより、未反応単量体、二量

体、共二量体、不活性溶剤などの易揮発性成分を除去し、薄膜型蒸発機によって通常200～300℃、50mmHg以下、好ましくは20mmHg以下で、油状重合体を揮散させ、樹脂状重合体を得ればよい。

【0018】本発明のCPD系樹脂の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法(以下、GPC法という)によるポリスチレン換算値で、通常200～1000、好ましくは230～800、特に好ましくは260～600、さらに好ましくは280～550である。数平均分子量が小さすぎると十分に硬化しないために接着に用いることができない。数平均分子量が大きすぎると溶剤への溶解性が悪くなり、作業性が悪くなる。

【0019】さらに、CPD系樹脂を変性して極性基を持たせてもよい。そのような変性としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその誘導体を用いて変性する方法などがあり、変性方法は、公知の方法でよい。例えば、CPDの重合体は、極性基を有していないが、無水マレイン酸を添加し、230～240℃に1～2時間加熱することにより、マレイン化すれば、本発明の極性基を有するCPD系樹脂とすることができる。

【0020】本発明の極性基を有するCPD系樹脂の軟化点温度は、40～220℃、好ましくは60～180℃、より好ましくは80～150℃である。

【0021】また、本発明の極性基を有するCPD樹脂は分子量100当りで、極性基の数が0.1～1、好ましくは0.2～0.8、特に好ましくは0.3～0.6である。

【0022】本発明においては、極性基を有するCPD系樹脂をそのまま用いることも可能であるが、極性基を有するCPD系樹脂水素添加物を用いてもよい。CPD系樹脂の水素添加の方法としては、パラジウム、ニッケルなどの水素添加触媒を用いる公知の方法などを用いることができる。通常は、水素添加しなくても問題なく使用することができるが、使用環境によって熱安定性などが求められる場合には水素添加して用いることが好ましいこともある。

【0023】本発明のプライマー組成物は、極性基を有するCPD系樹脂またはその水素添加物の溶液から成る。溶媒としては有機溶剤を用い、通常、プライマー組成物におけるCPD系樹脂またはその水素添加物の濃度は、1～80重量%、好ましくは3～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。濃度が濃すぎると、溶液の粘性が高くなり均一に塗布することが困難になり、濃度が薄すぎると塗布する量が多くなり、また乾燥も困難になる。

【0024】本発明の有機溶剤としては、本発明の極性基を有するCPD系樹脂またはその水素添加物を溶解し

うるものであれば特に限定されない。通常、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素系溶剤；トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール系の脂肪族アルコール系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤；酢酸エチルなどのエステル系溶剤；などが用いられ、これらを混合して用いることもできる。乾燥による除去が容易な溶剤が好ましい。

【0025】また、本発明のプライマー組成物は、使用する接着剤との接着性を強化するなどの目的で、本発明の目的を損なわない範囲であれば、必要に応じ、塩素化ポリプロピレン、塩素化マレイン化ポリエチレン、水酸基含有塩素化ポリプロピレン、スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体やその水素添加物、スチレン・エチレン・プロピレン・ブロック共重合体やそれに塩素、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸無水物などを導入した変性共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体などを加えてもよい。

【0026】さらに、必要に応じて、酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱防止剤、塩化チタンや有機顔料などの着色剤、カーボンブラック、フェライトなどの導電性付与剤などを添加してもよい。

【0027】本発明のプライマー組成物は成形品の熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る接着しようとする表面に塗布する。塗布方法は特に限定されず、刷毛塗り、ガンスプレーを用いる方法、スピンコートなど通常の塗布方法を用いればよい。塗布量は、通常、5～200 g/m²程度である。塗布した後、乾燥させて、有機溶剤を除去する。乾燥方法も、プライマー組成物の変性などにより、本発明の目的を損なう方法でなければ、特に限定されず、通常、自然乾燥でも充分である。

【0028】（接着剤）本発明の接着剤も被着体の接着面の材質を接着できるものであれば特に限定されず、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、シアノアクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、シリコン系接着剤、紫外線硬化型接着剤、ホットメルト型接着剤などを用いることができる。塗布方法、塗布量はそれぞれの接着剤に応じた方法、量でよい。

【0029】接着の際には、接着後に熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る接着面と接着剤の層の間にプライマー組成物から乾燥により有機溶剤を除去したCPD系樹脂またはその水素添加物の層が形成される必要がある。そのためには、プライマー組成物で処理した接着面に接着剤を塗布して、被接着物の接着面と貼り合わせても、

プライマー組成物で処理した接着面に接着剤を塗布した被接着物の接着面を貼り合わせてもよく、また、双方に接着剤を塗布しておいてもよい。熱可塑性ノルボルネン系樹脂から成る接着面どうしを接着する場合は、双方に本発明のプライマー組成物で処理をすることが好ましい。

【0030】接着剤の塗布方法、その他の接着の条件、方法などについては、用いる接着剤に応じた接着方法を用いればよい。

10 【0031】

【実施例】以下に参考例、実施例、及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0032】参考例1

6-メチル-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン（MTD）の開環重合体に水素添加反応して得られたポリマー（数平均分子量28, 000、水添率はほぼ100%、ガラス転移温度152℃）の100重量部に対して0.2重量部のフェノール系老化防止剤ペンタエリスリチル-テトラキス（3-（3, 5-ジ-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）を0.2重量部添加し溶融押し出し法によりペレットとした。

【0033】このペレットを、次に示す条件で射出成形し、厚さ25mmの100mm×25mmの板状の成形品を得、さらに長辺および短辺から、12.5mmの位置一ヶ所に半径1mmの孔を開け、試験片Aを得た。

成形機：型締め圧65トン

樹脂温：325℃

30 金型温度：110℃（固定側）、100℃（可動側）

【0034】参考例2

MTDとDCP30重量部との混合モノマー（MTD/DCP=70/30モル比）を開環重合して得た共重合体の水添物（数平均分子量27, 000、水添率はほぼ100%、ガラス転移温度133℃）100重量部に参考例1に同様の老化防止剤を添加しペレットとし、同様に射出成形して、試験片Aと同型の試験片Bを得た。

【0035】参考例3

40 70重量部のDCPと30重量部の酢酸ビニルの混合物を、オートクレーブ中、窒素雰囲気下、260℃で4時間反応させ、200℃、30mmHgでフラッシュして未反応単量体及び二量体を主成分とする易揮発性成分を留去し、さらに、260℃、5mmHgの条件下で油状重合体を揮散させ、樹脂状重合体（GPC法によるポリスチレン換算数平均分子量430、軟化点温度約100℃）を得た。その10重量部を90重量部のトルエンに溶解し、プライマー組成物Aを得た。

【0036】参考例4

50 酢酸ビニルに代えてアリルアルコールを用いる以外は参考例3と同様にして樹脂状重合体（GPC法によるポリ

スチレン換算数平均分子量370、軟化点温度約100℃)を得た。その10重量部を87重量部のトルエンと3重量部のメタノールの混合液に溶解し、プライマー組成物Bを得た。

参考例5

70重量部のDCPと30重量部のアクリル酸の混合物を、オートクレーブ中、窒素雰囲気下、260℃で4時間反応させ、250℃、20mmHgで減圧蒸留して、易揮発性成分を除去し、さらに280℃、10mmHgで油状重合体を揮散させて、樹脂状重合体(GPC法によるポリスチレン換算数平均分子量460、約120℃)を得た。その10重量部を90重量部のトルエンに溶解し、プライマー組成物Cを得た。

【0037】比較例1

試験片A、Bと同型のアルミ片を作製した。

【0038】試験片A同士、試験片B同士、試験片Aとアルミ片、試験片Bとアルミ片の4つの組合せについて、各試験片の穴と反対側の一端の25mm四方を接着面として、エポキシ系接着剤(昭和高分子株式会社製、アラライト・ラビッド)を125mg塗布し、接着面を貼り合わせて固定して、20℃で4時間養生して接着

した。

【0039】接着後、試験片の一方の穴を利用してぶら下げ、他方の穴を利用して30kgの重りをぶら下げたところ、いずれも接着面が剥がれて、試験片の一つが落下した。

【0040】実施例1

接着剤を塗布する前に、試験片A、Bには、プライマー組成物Aを刷毛で25mm四方の接着面にそれぞれ30mg塗布し、目視で表面が乾燥するまで、有機溶剤を蒸発させる工程を加えたほかは比較例1と同様に荷重試験を行ったが、荷重を負荷後10分たっても、接着面は剥がれず、良好な接着性を示した。

【0041】実施例2

プライマー組成物Aの代わりにプライマー組成物B、またはCを用いる以外は、実施例1と同様に荷重試験を行ったが、荷重を負荷後10分たっても、接着面は剥がれず、良好な接着性を示した。

【0042】

【発明の効果】本発明の接着方法で接着した場合、熱可塑性ノルボルネン系樹脂と接着剤層の間の接着力が強くなり、良好な接着性を示す。

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the adhesion approach characterized by pasting up with adherend using adhesives, after an adhesion side applies to this front face the primer constituent which consists of the solution of the cyclopentadiene system resin which has a polar group, or its hydrogenation object in more detail about the adhesion approach of the mold goods which consist of thermoplastic norbornene system resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polymethylmethacrylate (PMMA) and a polycarbonate (PC) are known as resin used for an optical material from the former. Although PMMA was excellent in transparency, there was a problem among this in respect of thermal resistance, moisture resistance, etc. Moreover, although PC was superior to thermal resistance and moisture resistance was superior to PMMA, there were problems, like a birefringence is large.

[0003] Recently, thermoplastic norbornene system resin attracts attention as an optical material excellent in thermal resistance, moisture resistance, and low form birefringence. However, when the mold goods of thermoplastic norbornene system resin, or this and other matter were pasted up using adhesives, the bond strength between adhesives and thermoplastic saturation norbornene system resin was weak, and it was not able to paste up firmly.

[0004] Improving air-drying nature, adhesion, adhesive strength, etc. on the other hand by adding cyclopentadiene (henceforth CPD) system resin in various coatings, adhesives, etc. was known (JP,57-26604,B, JP,57-57048,B, etc.). However, when using for adhesion of thermoplastic norbornene system resin, even if it carried out little addition at various adhesives, amelioration of adhesive strength etc. had the problem that adhesives were diluted and adhesive strength declined, when it is small and added so much.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention persons find out that it can be firmly pasted up by pasting up with adherend using adhesives after applying to this front face the primer constituent which consists of the solution of the CPD system resin which has a polar group, or its hydrogenation object as a result of wholeheartedly research of the adhesive problem of mold goods that an adhesion side consists of thermoplastic norbornene system resin, and came to complete this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the method of pasting up firmly the mold goods with which an adhesion side consists of thermoplastic norbornene system resin with adherend is offered in this way.

[0007] (Mold goods) At least one of the lots of the object pasted up in this invention is the mold goods with which an adhesion side consists of thermoplastic norbornene system resin.

[0008] The thermoplastic norbornene system resin of this invention is resin well-known at JP,3-14882,A, JP,3-122137,A, etc., and, specifically, the ring-opening-polymerization object of a norbornene

system monomer, its hydrogenation object, the addition mold polymer of a norbornene system monomer, a norbornene system monomer, the addition mold polymer of an olefin, etc. are mentioned. [0009] A norbornene system monomer is also a monomer well-known at the above-mentioned official report, JP,2-227424,A, JP,2-276842,A, etc. For example, norbornene, its alkyl, alkylidene, an aromatic substitution derivative and these permutations, or the halogen of an unsubstituted olefin, A hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, Polar-group substitution products, for example, 2-norbornene, such as a silyl radical, 5-methyl-2-norbornene, 5 and 5-dimethyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-butyl-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-methoxycarbonyl-2-norbornene, 5-cyano-2-norbornene, 5-methyl-5-methoxycarbonyl-2-norbornene, 5-phenyl-2-norbornene, 5-phenyl-5-methyl-2-norbornene etc.; The polymer of CPD, The same derivative and same substitution product as the above, for example, a dicyclopentadiene (It is hereafter called DCP), 2, a 3-dihydrodicyclopentadiene, etc., 1, 4:5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-2, 3-cyclopentadieno naphthalene, etc., 1, 4:5, 10:6, 9-trimethano -1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a and 10, 10a-dodeca hydronalium -2, 3-cyclopentadieno anthracene, etc.; The addition product of a cyclopentadiene, a tetrahydro indene, etc., the same derivative and same substitution product as the above, For example, 1, 4-methano - 1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, a 9a-octahydro fluorene, 5, 8-methano -, such as 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydro -2 and 3-cyclopentadieno naphthalene, etc. is mentioned.

[0010] A well-known approach may be used for the polymerization of a norbornene system monomer, and it can also be improved as a thermoplastic norbornene system resin hydrogenation object by hydrogenating also as a copolymer with the monomer in which other copolymerization is possible if needed.

[0011] the thermoplastic norbornene system resin used by this invention -- a request -- UV stabilizer; amine systems, such as heat deterioration inhibitor; benzophenone systems, such as antioxidant; phenol systems, such as a phenol system and the Lynn system, etc. -- -proof -- various additives, such as lubricant [, such as ester of *****; fatty alcohol, partial ester of polyhydric alcohol, and the partial ether], may be added. Moreover, other resin etc. can also be mixed and used in the range which does not spoil the purpose of this invention. Furthermore, if it is the mold goods which do not need transparency, various kinds of fillers can also be used for the purpose of improving reinforcement etc.

[0012] Especially the approach of fabricating the mold goods of this invention is not limited. As long as an adhesion side consists of thermoplastic norbornene system resin, other parts may consist of other resin.

[0013] (Primer constituent) The denaturation object into which the CPD system resin which has the polar group of this invention introduced the polar group by copolymerization of the polymer of the CPD system monomer which has a polar group, a CPD system monomer, and the monomer that has the polar group to which it can copolymerize in it, mallein-ization of the polymer of a CPD system monomer, etc. is mentioned.

[0014] It may be CPD or its derivative, for example, CPD, methylation, an ethyl permutation, etc. may solve, alkylation CPD and these dimers, a trimer, *****, etc. may be mentioned, and the CPD system monomers of this invention may be such mixture. Since CPD exists in stability as DCP in ordinary temperature, CPD and DCP are usually completely treated similarly.

[0015] As a monomer which has the polar group which can be copolymerized in a CPD system monomer For example, for example, allyl alcohol, clo chill alcohol, 1, 4-butene diol, Hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, Hydroxyl-group content monomers, such as a vinyl phenol; An acrylic acid, a methacrylic acid, A crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a citraconic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, Carboxylic-acid radical content monomers, such as an anhydrous citraconic acid; Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, An acetic-acid allyl compound, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic-acid hexyl, acrylic-acid octyl, a methyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, Ester bond content monomers, such as butyl acrylate; Acrylonitrile, Partial saturation cyanides, such as a methacrylonitrile; polar vinyl monomers, such as the partial saturation ether, such as allyl glycidyl ether, etc. are mentioned, and the hydroxyl-group content monomer of a polar vinyl monomer, a carboxylic-acid radical content monomer, and an ester bond content monomer are

especially desirable.

[0016] When it copolymerizes, a CPD monomer is 50 - 99.5 % of the weight usually 60 - 80 % of the weight more preferably 55 to 90% of the weight on the basis of the total quantity of the monomer in which the operating rate of a CPD system monomer has a CPD system monomer and a polar group.

[0017] Especially the manufacture approach of CPD system resin is not limited, but should just be based on well-known approaches, such as thermal polymerization and cationic polymerization. For example, a polar vinyl monomer is mixed with a CPD system monomer if needed. By carrying out thermal polymerization and carrying out the flash plate of the further 150-250 degrees C by 5 - 100mmHg preferably 760 or less mmHgs by holding at 250-300 degrees C for 0.5 to 20 hours What is necessary is to remove easy-volatility components, such as an unreacted monomer, a dimer, *****, and an inactive solvent, to be 20 or less mmHgs preferably, to vaporize an oily polymer and just to usually obtain 50 or less mmHgs of 200-300 degrees C of resin-like polymers with a thin film mold evaporation machine.

[0018] the polystyrene reduced property according [the number average molecular weight of the CPD system resin of this invention] to the gel-permeation-chromatography method (henceforth the GPC method) -- it is -- usually -- 200-1000 -- desirable -- 230-800 -- especially -- desirable -- 260-600 -- it is 280-550 still more preferably. If number average molecular weight is too small, in order not to fully harden, it cannot use for adhesion. If number average molecular weight is too large, the solubility to a solvent will worsen and workability will worsen.

[0019] Furthermore, CPD system resin may be denaturalized and a polar group may be given. For example, there is the approach of denaturalizing using alpha, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, and boletic acid, beta-unsaturated carboxylic acid, and/or its derivative as such denaturation etc., and the denaturation approach is good by the well-known approach. For example, although the polymer of CPD does not have the polar group, if it mallein-izes by adding a maleic anhydride and heating at 230-240 degrees C for 1 to 2 hours, it can be used as the CPD system resin which has the polar group of this invention.

[0020] 40-220 degrees C of 60-180 degrees C of softening temperature temperature of the CPD system resin which has the polar group of this invention are 80-150 degrees C more preferably.

[0021] moreover, the CPD resin which has the polar group of this invention -- per molecular weight 100 -- it is -- the number of polar groups -- 0.1-1 -- desirable -- 0.2 to 0.8 -- it is 0.3-0.6 especially preferably.

[0022] In this invention, although it is also possible to use the CPD system resin which has a polar group as it is, the CPD system resin hydrogenation object which has a polar group may be used. The well-known approach using the catalysts for hydrogenation of palladium, nickel, etc. as the approach of the hydrogenation of CPD system resin etc. can be used. Usually, even if it does not hydrogenate, it can be used satisfactory, but when thermal stability etc. is called for by the operating environment, hydrogenating and using is sometimes desirable.

[0023] The primer constituent of this invention consists of the solution of the CPD system resin which has a polar group, or its hydrogenation object. The concentration of CPD system resin [in / using an organic solvent as a solvent / a primer constituent] or its hydrogenation object is usually 5 - 30 % of the weight more preferably three to 50% of the weight one to 80% of the weight. It becomes difficult for the viscosity of a solution to become high and to apply to homogeneity, if concentration is too deep, and the amount which will be applied if concentration is too thin increases, and desiccation also becomes difficult.

[0024] It will not be limited especially if the CPD system resin which has the polar group of this invention, or its hydrogenation object may be dissolved as an organic solvent of this invention. Usually, aromatic hydrocarbons solvents, such as toluene and a xylene; A hexane, Aliphatic hydrocarbons, such as a heptane, an octane, and Deccan; A cyclohexane, Alicycle group hydrocarbon system solvents, such as a cyclohexene and a methylcyclohexane; A trichloroethylene, Chlorinated hydrocarbon system solvents, such as perchloroethylene, a dichloroethylene, a dichloroethane, and a chlorobenzene; A methanol, Ketones, such as ethanol, a fatty alcohol system solvent; acetone of an isopropanol system,

methyl isobutyl ketone, and a methyl ethyl ketone; ester solvent [, such as ethyl acetate,]; etc. is used, and these can also be mixed and used. A solvent with the easy removal by desiccation is desirable. [0025] Moreover, the primer constituent of this invention is the purpose of strengthening an adhesive property with the adhesives to be used. The need will be accepted if it is the range which does not spoil the purpose of this invention. Chlorination polypropylene, Chlorination mallein-ized polyethylene, hydroxyl-group content chlorination polypropylene, To a styrene butadiene block copolymer, the hydrogenation object and a styrene ethylene propylene block copolymer, or it, chlorine, The denaturation copolymer which introduced the hydroxyl group, the carboxyl group, the carboxylic anhydride, etc., an acrylonitrile butadiene copolymer, a styrene butadiene copolymer, etc. may be added.

[0026] Furthermore, conductive grant agents, such as coloring agents, such as an anti-oxidant, a weathering stabilizer, a heat-resistant inhibitor, a titanium chloride, and an organic pigment, carbon black, and a ferrite, etc. may be added if needed.

[0027] The primer constituent of this invention is applied to the front face which consists of the thermoplastic norbornene system resin of mold goods and which it is going to paste up. Especially the method of application is not limited but should just use the usual methods of application, such as an approach, a spin coat, etc. using brush coating and a gun spray. Coverage is usually about two 5 - 200 g/m. It is made to dry and an organic solvent is removed, after applying. The desiccation approach is not the approach of spoiling the purpose of this invention by the denaturation of a primer constituent etc., and it is not limited especially but an air drying is also usually enough as it.

[0028] (Adhesives) Especially if the adhesives of this invention can also paste up the quality of the material of the adhesion side of adherend, it will not be limited, but epoxy system adhesives, acrylic adhesives, cyano acrylic adhesives, polyurethane adhesive, silicon system adhesives, ultraviolet curing mold adhesives, hot melt adhesive, etc. can be used. The method of application and coverage are good in the approach according to each adhesives, and an amount.

[0029] In the case of adhesion, the layer of the CPD system resin which removed the organic solvent from the primer constituent by desiccation, or its hydrogenation object needs to be formed between the adhesion side which consists of thermoplastic norbornene system resin after adhesion, and the layer of adhesives. For that purpose, even if it applies adhesives to the adhesion side processed with the primer constituent and sticks with the adhesion side of a pasted up object, the adhesion side of the pasted up object which applied adhesives to the adhesion side processed with the primer constituent may be stuck, and adhesives may be applied to both sides. When pasting up the adhesion sides which consist of thermoplastic norbornene system resin, it is desirable to process with the primer constituent of this invention to both sides.

[0030] What is necessary is just to use the adhesion approach according to the adhesives to be used about the method of application of adhesives, the conditions of other adhesion, and an approach.

[0031]

[Example] The example of reference, an example, and the example of a comparison are given to below, and this invention is explained to it still more concretely.

[0032] The example of reference 16-methyl -1, 4:5, 8-dimethano - Carry out a hydrogenation reaction at the ring-opening-polymerization object of 1, 4,a [4], 5, 6, 7, 8, and 8a-octahydronaphthalene (MTD). 0.2 weight section addition of the phenol system antioxidant pentaerythrityl-tetrakis (3-(3, 5-G tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) of the 0.2 weight section was carried out to the 100 weight sections of the obtained polymer (number average molecular weight 28,000, the rate of hydrogenation of about 100%, glass transition temperature of 152 degrees C), and it considered as the pellet with the melting extrusion process.

[0033] Injection molding was carried out on the conditions which show this pellet below, 100mmx25mm tabular mold goods with a thickness of 25mm were obtained, further, the hole with a radius of 1mm was opened in one location of 12.5mm, and the test piece A was obtained from the long side and the shorter side.

making machine: -- 65t resin temperature [of clamping pressure]: -- 325-degree-C die-temperature: --

110 degrees C (fixed side) and 100 degrees C (movable side)

[0034] Water garnish of the copolymer which carried out ring opening polymerization of the mixed monomer (MTD/DCP=70 / 30 mole ratios) of example of reference 2MTD, and the DCP30 weight section, and obtained it (number average molecular weight 27,000, the rate of hydrogenation of about 100%, glass transition temperature of 133 degrees C) The antioxidant same for the example 1 of reference as the 100 weight sections was added, it considered as the pellet, injection molding was carried out similarly, and the test piece A and the test piece B of isomorphism were obtained.

[0035] Let the mixture of DCP of the example of reference 370 weight section, and the vinyl acetate of 30 weight sections react at 260 degrees C among an autoclave and under nitrogen-gas-atmosphere mind for 4 hours, and carry out a flash plate by 200 degrees C and 30mmHg. The easy-volatility component which uses an unreacted monomer and a dimer as a principal component was distilled off, further, the oily polymer was vaporized under the conditions of 260 degrees C and 5mmHg, and the resin-like polymer (the polystyrene conversion number average molecular weight 430 by the GPC method, softening temperature temperature of about 100 degrees C) was obtained. The 10 weight section was dissolved in the toluene of 90 weight sections, and the primer constituent A was obtained.

[0036] The resin-like polymer (the polystyrene conversion number average molecular weight 370 by the GPC method, softening temperature temperature of about 100 degrees C) was obtained like the example 3 of reference except replacing with example of reference 4 vinyl acetate, and using allyl alcohol. The 10 weight section was dissolved in the mixed liquor of the toluene of 87 weight sections, and the methanol of 3 weight sections, and the primer constituent B was obtained.

The mixture of DCP of the example of reference 570 weight section and the acrylic acid of 30 weight sections was made to react at 260 degrees C among an autoclave and under nitrogen-gas-atmosphere mind for 4 hours, vacuum distillation was carried out by 250 degrees C and 20mmHg, the easy-volatility component was removed, the oily polymer was vaporized in 280 more degrees C and 10mmHg, and the resin-like polymer (the polystyrene conversion number average molecular weight 460 by the GPC method, about 120 degrees C) was obtained. The 10 weight section was dissolved in the toluene of 90 weight sections, and the primer constituent C was obtained.

[0037] Example of comparison 1 test pieces A and B and the piece of aluminum of isomorphism were produced.

[0038] 125mg (the Showa High Polymer Co., Ltd. make, Araldite rapid) of epoxy system adhesives was applied by making 25mm around of the hole of each test piece, and the end of the opposite side into an adhesion side, about four combination, test piece A, test piece B, a test piece A and the piece of aluminum, and a test piece B and the piece of aluminum, the adhesion side was stuck and it fixed, and at 20 degrees C, it was recuperated for 4 hours and it pasted up.

[0039] When it hung after adhesion using one hole of a test piece and 30kg weight was hung using the hole of another side, in all, the adhesion side separated and one of the test pieces fell.

[0040] Before apply example 1 adhesives, the process which evaporate an organic solvent be added, and also the load test be performed like the example 1 of a comparison until it applied 30mg of primer constituents A to the adhesion side of 25mm around with the brush, respectively and the front face dried visually, but even if 10 minute had pass the load after a load, the adhesion side did not separate in test pieces A and B, but showed the good adhesive property to them.

[0041] Although the load test was performed like the example 1 except using the primer constituents B or C instead of the example 2 primer constituent A, even if 10 minute had passed the load after a load, the adhesion side did not separate but showed the good adhesive property.

[0042]

[Effect of the Invention] When it pastes up by the adhesion approach of this invention, the adhesive strength between thermoplastic norbornene system resin and an adhesives layer becomes strong, and a good adhesive property is shown.

[Translation done.]

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Copyright (C); 2000 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)